

STM在微加工中的应用

王大文 白春礼

由王大文博士、白春礼研究员所撰写的这篇文章,学部委员朱洪元先生的评语是:“本文介绍了扫描隧道显微镜(STM)在微细加工中的应用,内容充实,表达清晰,是介绍最近几年才开始

发展起来的这一领域的一篇很好的文章,可以在本刊发表。”

王大文,女,1962年12月出生,1990年获清华大学工学博士学位。曾经从事分子束外延(MBE)及金属/半导体界面方面的基础研究工作,现在中国科学院化学研究所从事扫描隧道显微学及材料表面结构方面的研究工作。已在国内外学术刊物上发表论文十余篇。

白春礼,男,1953年9月26日出生。中国科学院化学研究所研究员,扫描隧道显微学研究室主任。1985年获博士学位,1985—1987年在美国加州理工学院做博士后研究,主要从事扫描隧道显微术和扩展X射线吸收精细结构谱(EXAFS)的工作。从事的研究领域有扫描隧道显微学、X射线晶体学、分子力学和结构化学。主持研制的扫描隧道显微镜获1990年国家科技进步二等奖,主持研制的原子力显微镜获中科院科技进步一等奖。另外作为负责人或主要参加者的项目获三项中科院科技进步二等奖,并获中国科协青年科技奖、中科院青年科学家奖、中国化学会青年化学奖,有突出贡献的博士学位获得者 and 全国先进工作者称号。在国内外学术刊物上共发表文章60余篇。现任中国材料研究学会理事、中科院工程师学会常务理事、《物理》常务编委、《真空科学与技术学报》编委等。

一、引言

有关STM在表面形貌及电子结构研究方面的应用已有多篇综述文章。实际上,STM不仅可作为表面分析的一种手段用来研究表面性质,它还可作为一种表面加工工具在毫微米级尺度上对各种表面进行刻蚀与修饰,实现毫微米加工。这是STM应用的一个重要领域,本文介绍STM在这些方面的应用。

STM工作时,探针将充分接近样品产生一高度空间限制的电子束,因此在成像工作时,STM具有极高的空间分辨率。与一般的聚焦电子束一样,这个高度空间限制的电子束也会在针尖所对应的样品表面微小区域中产生结构性缺陷、相变、化学反应、吸附质移位等干扰,并诱导化学淀积和腐蚀,这正是STM可用于微细加工领域中的客观依据。由于STM装置中针尖与样品的间距很小,为毫微米量级,这样产生的电流总是流至(或发射自)样品表面直径为毫微米量级大小的区域,由它产生的主要干扰区域将更小。因此,用STM进行表面加工一般是在毫微米尺度上进行的,即STM所进行的表面加工是毫微米加工,以后我们将看到利

用STM甚至可对表面单个原子进行操作。

自从STM问世十年来,把它做为一种毫微米加工工具的研究已涉及到表面直接刻写、电子束辅助淀积和刻蚀、微小粒子及单原子操作等方面。STM在该领域中的实际应用前景是相当广泛的。首先,通过STM所进行的光刻、微区淀积和刻蚀等操作,有可能将目前大规模集成电路线条宽度从微米量级降到毫微米量级,这是当今世界高技术领域追求的目标之一;当器件尺寸达到毫微米级甚至原子级时,量子效应可能起主要作用,有可能发现新效应。据此可设计出新器件,并用STM等手段实现这些新设想。其次,利用STM可修补表面掩膜及集成电路等的线路结构,STM在对表面进行加工处理的过程中可实时对表面形貌进行成像,用来发现表面各种结构上的缺陷和损伤,并用表面淀积和刻蚀等方法建立或切断连线,以消除缺陷,达到修补的目的,然后还可用STM进行成像以检查修补结果的好坏。另外,把STM的针尖作为工具可对原子团或原子在表面上的生长、迁移、扩散等物理过程及微小粒子间的相互作用,微小粒子与表面的相互

作用等进行基础研究,以达到按照人们的意愿有目的的控制和安排原子团甚至单个原子的目的。近年来通过用针尖直接刻写的办法,已在 Si (100) 表面上写入了点的阵列,在 $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ 面积上的写入密度超过 10^{-6} 。利用 STM 进行的电子诱导淀积,已在 Si 表面淀积出宽度为 20 nm 左右的金属点和线。将 STM 光刻技术与固体器件工艺技术结合起来,已成功地制得尺寸长 $2 \mu\text{m}$,宽 120 nm 的 Au-Pd 合金薄膜电阻,其室温电阻值为 $2.5 \text{ k}\Omega$ 。

电磁聚焦的电子束甚至离子束或 X 光束也可用于毫微米加工领域。STM 在芯片光刻技术等方面并无竞争能力,但自有其独到的特点。首先,STM 不仅可工作在隧道电流模式,也可工作在场发射模式。在后一种模式下工作时,针尖与样品仍相当接近,此时用不很高的外加电压(最低可到 10 V 左右)就可产生足够高的电场,电子在其作用下将穿越针尖的势垒向空间发射。这些电子具有一定的束流和能量,由于它们在空间运动的距离极小,至样品处来不及发散,故束径很小,一般为毫微米量级,所以可能在毫微米尺度上引起化学键断裂,发生化学反应。其次,STM 也可在样品表面微小区域上产生局部的接触作用力或静电力。这时 STM 装置要处于隧道状态,只要使控制单元的反馈功能停止作用,再将针尖向样品移动至与表面接触就可产生接触力;当然靠改变参考电流或偏置电压的大小也可使针尖向样品移动,最后达到与样品接触的目的;依靠这个微区作用力可直接在样品表面上进行刻写。另外,STM 是目前能提供具有毫微米级尺寸的低能 (0—20 eV) 电子束的唯一手段。在控制和研究诸如迁移、化学反应、化学键断裂、微小粒子移动等过程时,由于每个原子的活化能小于 10 eV,要求探测束粒子的能量必须足够低,这时 STM 的重要性就更加显而易见了。

二、STM 对表面的直接刻写

当 STM 在恒流状态下工作时,突然缩短针尖与样品的间距或在针尖与样品的偏置电压上加一脉冲,针尖下样品表面微区中将会出现毫微米级的坑、丘等结构上的变化,这无疑是 STM 所能产生的最普通的毫微米级结构。产生这些结构时,并不需要在样品表面上涂覆抗蚀膜,也不需要特定的气体或液体氛围,可将它们看成是针尖在样品表面上的直接写入。针尖进行写入操作后一般并未损坏,仍可用它对表面原子进行成像,以实时检验刻写结果的好坏。对于不同的刻写操作方式,产生毫微米级结构的机理并不一样,目前有些问题正在研究中。

首先让我们来看通过缩短针尖与样品的间距在表面上产生结构性变化的情况。移动针尖的办法主要有两种,一是在反馈电路正常工作时,通过调节参考电流或偏置电压的大小来调节针尖与样品间的接触电阻,

达到控制针尖移动的目的。当加大参考电流或减小偏压时为保证恒流工作,反馈将控制针尖移向样品,从而减小接触电阻。对单个原子接触的情况,理论分析及实验结果均表明,此时接触电阻大于 $10 \text{ k}\Omega$ 。在进行刻写操作时,接触电阻有时可小到 200Ω 。另一办法是当 STM 处于隧道状态时,固定反馈线路的输出信号,关闭反馈,然后通过改变控制 Z 向运动的压电陶瓷上所加电压的大小来改变针尖与样品的间距,这种方法较前者能够更线性地控制隧道结宽度的变化,相对来说是较为理想的办法。大量实验表明,通过移动针尖的方式可在诸如 Au、Ag 等金属, Si、Ge 等半导体表面上进行直接刻写,所用针尖材料多为 W,也可用 Ir、Pt 及其合金等其它材料。实验结果还表明,刻写的具体结果与针尖的清洁程度有密切关系。

用第一种移动针尖的办法已经成功地在 Ge(111) 的 $C-(2 \times 8)$ 重构表面上形成了一原子级刻写结构。超高真空中,当 STM 处于恒流 (20 pA) 状态时,将针尖偏压从成像时的 -1.0 V 变到 -4.0 V ,必然引起针尖移向样品,结果在表面上形成一直径为 8 \AA 的小丘,刻写前后 STM 图像如图 1 所示,作者将这一现象主要归因于针尖材料 W 在 Ge 表面的淀积。

Gimzewski 和 Möller^[2] 曾在超高真空中运用后一种移动针尖的方法在 Ag 表面上进行了刻写实验,所用针尖仍为 W。他们发现,经过几小时使用的已经污染的针尖接触表面后将产生一小坑,未使用过的清洁的针尖接触表面则产生一小丘。当针尖向表面移进 2.5 nm 时,表面上留下的坑(或丘)的直径为 10 nm ,深(或高)为 2 nm 。清洁针尖在表面上产生小丘的原因是由于它与表面有粘接现象,此时若想使针尖与样品的间距恢复到与表面接触前的情况,针尖必须退回更多,这从另一个角度说明针尖的粘接已使表面产生一凸起部分。针尖的污染将会阻止它对表面的粘接,故使用过的针尖接触表面后将会刻出一个坑,坑的周围还会有原先在坑内的原子翻出堆成的凸起边缘。

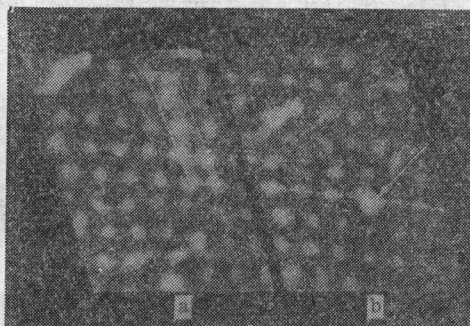


图 1 刻写前 (a), 和刻写后 (b) Ge (111) 重构表面的 STM 图,扫描范围为 $50 \times 65 \text{ \AA}$, 成像时隧道电流为 20 pA, 针尖置 -1.0 V 偏压。图 (b) 中(箭头所指)亮点即为刻写形成的小丘。

在室温下这些在 Au 及 Ag 等金属表面上形成的微细结构在室温下总是不稳定的,由于金属原子的扩散,这些结构最多在几小时内就会模糊以至消失。

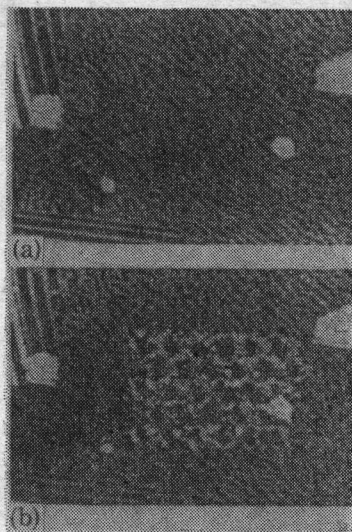


图2 刻写前(a),刻写后(b) Si(110)重构表面的STM图,成像与刻写为同一W针尖,小坑间隔为10 nm,扫描范围为 $130 \times 100 \text{ nm}$ 。

在其他材料如 Si(110)、Si(100) 等表面上运用 STM 刻出稳定的结构却是可能的。运用上述移动针尖的方法,在超高真空环境中已在 Si(110) 和 Si(100) 表面上刻出了小坑和由小坑组成的图形。W 针尖置入真空室后并未经过任何清洁处理,故它不会粘接表面,从而使得表面刻写结构为坑。图 2 为 Si(110) 表面刻写前后的 STM 图,所刻结构为相距 10 nm 的小坑组成的六角形阵列,每个小坑周围仍有原子堆积成的凸起边缘,边缘外面的其它表面区域没有任何改变。刻写时,针尖向样品移进 2 nm 时,小坑深(从边缘算起) 0.7 nm。在室温条件下及超高真空中,这些图形具有高稳定性,经很长时间后亦不发生变化。

进行刻写实验时,刻写前针尖与样品的间距要处于能产生隧道电流的状态。此时若对针尖或样品加偏压,则有隧道电流产生;这时如缩小针尖与样品的间距进行刻写,会同时伴有隧道电流的增加。但研究发现即使这时隧道电流变得很大,如增加到 30 nA,刻写结果(如坑的形状及大小等)与不加偏压因而也就没有隧道电流,仅靠缩小针尖与样品的间距进行刻写时的结果一致,这说明此时隧道电流产生的效果可以忽略不计。通过缩短针尖与样品的间距在表面上形成图形的主要原因是由于二者之间快速接触产生的接触力使样品表面原子发生了机械位移,这个突然接触并不会损坏针尖的尖锐程度,因而刻写后仍可用原针尖进行原子级成像。当然在某些情况下,针尖与样品接触时还会存在针尖材料或污染物的沉积现象。

与在表面形成坑或丘一样,当针尖与样品接触时在表面水平移动针尖,表面会形成沟槽等图形。但对于弹性较大的材料,仅仅靠减小针尖与样品的间距是

不会在样品表面上产生任何结构的,例如对于石墨,即使针尖故意深入进样品表面达 1000 Å,仍不可能对石墨表面产生任何损伤。这时采用在针尖(或样品)上加一电压脉冲或增加隧道电流的方法,就有可能使表面出现毫微米级结构。有关工作已在金属化玻璃、石墨、Si、Ge 等半导体表面及金属表面上进行。对不同材料,细微结构的具体形成机理很不相同。

在高真空中用急冷技术可制备出玻璃态的 $\text{Rh}_{12}\text{Zr}_{12}$, 用上述方法可在这种金属化玻璃上进行刻写操作。刻写时增加样品所置偏压至 +2 V, 然后再增加隧道电流至 300 nA, 针尖所对应的衬底上就可形成一高 150 Å、直径为 300 Å 的小丘, 小丘的大小随偏压的增加而增加。产生小丘的原因可能是由于高电流密度引起了衬底的局部熔化, 这些熔化物在针尖负偏压产生的静电场的作用下, 会形成一突起的泰勒锥, 电流去掉后, 这个锥立即冷却下来, 在表面上形成一小丘。由此显见并不是在所有的表面上都可如此形成小丘的。衬底的熔点决定了局部熔化时所需的热量; 对于点源电子束, 衬底实际获取热量不仅与电流密度有关, 还取决于电子在其中的平均自由程及所用衬底的热传导系数; 对于无序的金属化玻璃 $\text{Rh}_{12}\text{Zr}_{12}$, 由于电子在其中的平均自由程较晶体及多晶金属小一百倍。且熔点不是非常高, 为 1340 K, 因此电子束入射时其获取热量较多, 相对较易被熔化, 故容易在其上如此形成小丘。对某些表面, 如多晶 Ir 样品, 其熔点高达 2683 K, 用同样实验方法及条件观察不到小丘的形成的。

对于石墨这一成像工作时最常用的表面, 在其上已进行了较多的刻写工作^[9]。刻写时, 并不需要在表面上故意进行涂覆或沾污。当 STM 以恒流方式工作时, 在大气中用在隧道结上加脉冲电压 (3—8 V, 10—100 μs) 的方法, 可以在石墨表面上形成许多小坑及由它们组成的图形。小坑的形状和尺寸与针尖有关, 其直径可小到 20 Å。通过逐层剥离石墨可以证实, 小坑的形成是由于针尖下局部区域内一层或几层石墨原子被移走所造成的。在 MoS₂ 及外延金属表面上, 也可以照这种方法进行刻写。

实验中还发现在空气中或有水蒸气存在的条件下, 小坑很易形成, 但在超高真空中即使加高达 10 V 的电压脉冲亦不能在石墨上刻出小坑等结构。这说明在石墨上的写入机理含有化学过程, 当然机理具体如何目前还不清楚。在石墨上刻写时, 在相对较小的脉冲偏压下, 有时还会有小丘生成。同样方法在 Si、Ge 等半导体表面上及 Au 等金属表面上也可产生坑及丘, 在 Au 等金属上产生的结构仍是不稳定的。综合说来, 用加脉冲偏压或增加隧道电流的办法在表面上进行刻写, 其实验方法非常明确简单, 产生的效果均是增加了作用在表面局部区域上的电场及电流密度。但各种具体结构的形成机理还很不清楚。(待续)